312 熱化学法 IS プロセスにおける直接接触硫酸濃縮試験

Direct contact sulfuric acid concentration test for thermochemical IS process

○正 野口 弘喜 (原子力機構) 久保 真治 (原子力機構)

小貫 薫 (原子力機構)

Hiroki NOGUCHI, Shinji KUBO, Kaoru ONUKI

Japan Atomic Energy Research Institute

OARAI-MACHI, HIGASHIIBARAKI-GUN, IBARAKI pref, 311-1393, JAPAN

The Japan Atomic Energy Agency (JAEA) has been conducting R&D on thermo-chemical Iodine-Sulfur (IS) process, which is one of most attractive water-splitting hydrogen production methods using nuclear heat of a high temperature gas-cooled reactor (HTGR). Direct contact heat exchanger (DCHX) is considered to apply for sulfuric acid concentration. DCHX is a contactor between low temperature fluid and high temperature fluid. It has several advantages over surface-type heat exchanger in terms of its simple structure and efficient heat exchange due to larger heat transfer surface area and no surface fouling to deteriorate the heat transfer. This paper discusses an experimental method for the measurement of mass transfer coefficient of H_2SO_4 and H_2O , which is an important factor for the optimum design of DCHX.

Key Words: Hydrogen Production, IS Process, Direct Contact Heat Exchange, Sulfuric Acid, Mass Transfer

1. はじめに

日本原子力研究開発機構(原子力機構)では、高温ガス炉の熱を用いて水の熱分解を行い、クリーンな二次エネルギーとして注目されている水素を製造する熱化学水素製造法 IS (Iodine-Sulfur) プロセスの研究開発を進めている¹⁾。IS プロセスは、原料の水をヨウ素及び二酸化硫黄と反応させてヨウ化水素と硫酸を生成し、これらの物質の熱分解により水素と酸素を製造する化学プロセスである (Fig.1)。熱源に高温ガス炉を用いることで二酸化炭素フリーの大規模水素製造が期待できる。

IS プロセスの実用化には、小型で簡素な装置の具体化が必須である。これに対し、直接接触式熱交換器は、高効率熱交換を目指す機器概念であり、IS プロセスにおける硫酸濃縮工程の高効率化及び簡素化を図る上で有力な機器型式である。本稿では、直接接触式硫酸濃縮器の設計に必要な物質移動係数の測定方法について検討した結果を報告する。

2. 直接接触式硫酸濃縮器

直接接触式熱交換器とは、低温流体と高温流体を直接接触させて流体間の物質移動及び熱交換を行う機器であり、伝熱壁のある隔壁式の熱交換器に比べ、構造が簡単で伝熱面の汚れの影響を受けにくい。さらに二流体の直接接触により有効伝熱面積を大きくでき、熱交換器の小型化が図れる。

直接接触式熱交換器の IS プロセスへの適用は Ozturk ら²⁾により発案され、フローシート解析が行われた。従来の硫酸分解工程及び直接接触式熱交換器を適用した硫酸分解工程の概略フロー図を Fig.2 に示す。従来の硫酸分解工程フローシート (Fig.2(a)) では、 SO_3 分解器 (SO_3 Dec.) で分解された硫酸分解ガス (SO_2 , O_2 , H_2SO_4 , H_2O) を凝縮器で冷却凝縮させて未反応硫酸を回収し、酸素、二酸化硫黄、水はブ

Fig. 1 Reaction scheme of thermochemical IS process

ゼン反応系へ戻す。これに対し、硫酸濃縮器に直接接触式熱交換器を適用することにより、凝縮器で発生する排熱の回収及び未反応硫酸の回収を単一機器 (直接接触式硫酸濃縮器) で効率的に行うことができる (Fig.2(b))。

直接接触式硫酸濃縮器では、硫酸分解ガス (SO_2 , O_2 , H_2SO_4 , H_2O) と希硫酸 (H_2SO_4 , H_2O) が直接接触し、熱物質移動が行われる。Fig.3 に直接接触式硫酸濃縮器における熱物質移動のモデルを示す。図に示すように、熱交換器内部では、凝縮性流体 (H_2SO_4 , H_2O) の蒸発・凝縮による物質移動を伴う潜熱移動と温度差による顕熱移動が起こる。ここで、硫酸分解ガス中には非凝縮性ガス (SO_2 , O_2) が存在するため、 H_2SO_4 及び H_2O は非凝縮性ガスの境界膜中を拡散して蒸発あるいは凝縮する。

H_2SO_4 及び H_2O の蒸発・凝縮量は、気相、液相のそれぞれの物質移動抵抗と気液界面抵抗により支配されると考えられる。直接接触式熱交換器に関する従来の研究^{3,4)}によれば、気液界面抵抗は気液相の物質移動抵抗に比べて無視できる程度であり、また、種々の2成分系液体と空気と構成される多くの系において液相の物質移動抵抗は気相の物質移動抵抗に比べて小さい。すなわち、蒸発・凝縮による物質移動現象では、気相の物質移動抵抗が支配的と考えられる。一方、気液相間の熱移動については、物質移動係数が分かれば、物質移動と熱移動の相似性を利用して、熱伝達率を推定できることが知られている。

以上の従来の知見から、直接接触式硫酸濃縮器の設計上、最も重要な特性は H_2SO_4 、 H_2O の気相における物質移動抵抗と考えられる。

3. H_2SO_4 、 H_2O の物質移動係数の測定方法の検討

上記考察に基づき、まず、 H_2SO_4 、 H_2O の気相における物質移動抵抗を評価することとし、非凝縮性ガス-硫酸溶液系の蒸発実験を計画した。実験装置の型式として、精度良く物質移動係数を測定するため、気液接触面積が厳密に定義できる濡れ壁塔を選定した。また、硫酸は非理想性の強い2成分系溶液であり、Fig.4のx-y線図に見られるように、各成分の揮発性は濃度により大きく異なる。このため、蒸発に伴い濃度勾配をもった液相境膜が生じる。そこで、この液相側の物質移動抵抗を最小限に抑えて精度良く気相の物質移動係数を測定するために、気相と液相の平衡組成が同一であり単一成分のように見なせる共沸組成（モル分率 0.92（98.3wt%））の硫酸を試験液として用いることとした。

なお、液相における物質移動抵抗については、気相の物質移動係数取得了後、共沸組成以外の濃度の硫酸を試験液として、すなわち、液相境膜のできる条件において、総括物質移動係数を測定し、気相の物質移動係数との比較により、液相の物質移動係数を評価することとした。

4. おわりに

熱化学法 IS プロセスの高効率化及び簡素化を目指して、直接接触式熱交換器を硫酸濃縮工程に適用するために、同器の設計に必要な物質移動抵抗に関する知見の実験的評価方法を検討した。現在、 H_2SO_4 、 H_2O の気相の物質移動係数を測定するための実験装置の設計・製作を進めている。

参考文献

- 1) A. Terada et al., "Development of hydrogen production technology by thermochemical water splitting IS process -Pilot test plan" J. Nucl. Sci. Tech., 44, 477-482(2007).
- 2) Ozturk, I. T. et al., "An Improved Process for H_2SO_4 Decomposition Step of the Sulfur-Iodine Cycle" Energy Conversion Management, 36, 1, 11-21(1995)
- 3) M. C. De Andrés et al., "Performance of direct-contact heat and mass exchangers with steam-gas mixtures at subatmospheric pressures" Int. J. Heat and Mass Transfer, 39, 5, 965-973(1996)
- 4) Izak N. and James C. C., "Mass Transfer in a Short Wetted-Wall Column. 2. Binary Systems" Ind. Eng. Chem. Res. 38, 4933-4937(1999)

Fig. 2 Sulfuric acid processing in IS Process

Fig. 3 Heat and mass transfer model in direct contact sulfuric acid concentrator

Fig. 4 Vapor-liquid equilibrium of sulfuric acid at 1 bar